PATENTAMT

12 o, 21 12 o, 19/03

39 64, 13/00

Ō

3

Offenlegungsschrift

2061804

2 **@**

③

Aktenzeichen:

Deutsche XI.:

P 20 61 804.6

Anmeldetag:

16. Dezember 1970

Offenlegungstag: 29. Juni 1972

Ausstellungspriorität:

(39)

Unionspriorität

8 ➂ 31)

(59)

Datum:

Land:

Aktenzeichen:

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Vinylthioäthern und

Vinylsulfoxidverbindungen

61

1

Zusatz zu:

Anmelder:

8 Ausscheidung aus:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 ParG:

@

Als Erfinder benannt:

Willersinn, Herbert, Dr.; Naarmann, Herbert, Dr.;

6700 Ludwigshafen

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I

in der für X -S- oder -S- steht und R $_{1}$ Wasserstoff, den Methyl oder Vinylrest $\overset{\circ}{O}$

und R₂ Nitril oder eine am Stickstoff unsubstituierte oder durch einen gesättigten, geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen disubstituierte Carbonamidgruppe oder einen Carbüthoxyrest der Formel -C-O-R3, in der für R3 ein gesättigter, oder verzweigter Alkylrest mit geradkettiger 1 bis 6 C-Atomen oder ein durch Hydroxyl in Endstellung substituierten gesättigten, geradkettigen Alkylrest mit 2 bis 4 CrAtomen oder ein Arvlrest steht, oder R2 einen Acylrest einer gesättigten, aliphatischen geradkettigen oder verzweigten Carbonsäure mit 2 bis 18 C-Atomen oder einer aromatischen Carbonsäure oder R₂ einen B-Hydroxyäthvlsulfoxid- oder einen 3-Hydroxyäthvlsulfonrest oder R_2 einen Sulfonsäurerest der Formel $-(CH_2)_n$ -SO₃H, wobel für n die Zahlen O bis 3 stehen und der Wasserstoff durch ein Kation ersetzt ist, oder 32 den 4.4°-Dimethyltetrahydro-1,3-oxazin-2-rest oder R2 einen Hydroxyäthvlsulfoniumrest der Formel

in der für R_4 ein gesättigter, geradkettiger Alkvlrest mit 1 bis 8 C-Atomen, der durch Hydroxyl substituiert sein kann, ein gesättigter cycloaliphatischer Kohlenwasserstoff mit 6 bis 12 C-Atomen oder ein Alkarylrest oder ein Arylrest steht und für $Y^{(-)}$ das Anion einer organischen oder anorganischen Säure steht, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, da3 man Verbindungen der allgemeinen Formel

$$CH_2 = 3 - X - CH_2 - CH_2 - OH$$

$$\dot{R}_1$$

mit Verbindungen der allgemeinen Formel III

-11-

205827/1110

· SH₂='SH-R₂ 111,

in der X, R_1 und R_2 die angegebene Bedeutung haben, miteinander etwa im Molverhältnis 1 : 1 bei Temperaturen von 0 bis 200 $^{\circ}$ C in Gegenwart basischer Katalysatoren umsetzt.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

209327/1110

Unsere Zeichen: 0.Z. 27 237 D/Fe
6700 Ludwigshafen, den 15.12.1970

Verfahren zur Herstellung von Vinvlthioäthern und Vinvlsulfoxidverbindungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Vinylthioäthern und Vinylsulfonidverbindungen.

Die Herstellung von 2-Hydroxyäthylvinylthioäthern durch Vinylierungsverfahren ist allgemein bekannt. Beispielsweise läßt sich 2-Hydroxyäthylvinylthioäther aus 2-Mercaptoäthanol durch Vinylierung ait Acetylen herstellen. Weiternin gelingt es beispielsweise aus den ß-Hydroxyäthylvinylthioäthern die entsprechenden Sulfoxide nach bekannten Verfahren zu erhalten.

Aufgabe der Erfindung ist die Herstellung von Vinylthioäthern und Vinylsulfoxidverbindungen aus ihnen zugrundelie jenden 2-Hydroxyäthylvinylthiolithern bzw. 2-Hydroxyäthylvinylsulfoxiden.

Es wurde nun gefunden, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel I

$$CH_2 = C-X-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-R_2$$
 I,

in der X für -S- oder -S- steht und R₁ Wasserstoff, den Methyl- oder finylrest 0 und R₂ Witril oder eine am Sticktoff unsubstituierte oder durch einen gesättigten geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen disubstituierte Carbonamidgruppe oder einen Carbäthoxyrest der Pormel

ic der für R₃ ein gesättigter geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder ein durch Hydroxyl in Budstellung substituierter gesättigter, geradkettiger Alkylrest mit 2 bis 4 C-Atomen oder ein Arylrest steht, oder R₂ 740/69 209827/1110

einen Acylrest einer gesättigten, aliphatischen geradkettigen oder verzweigten Carbonsäure mit 2 bis 18 C-Atomen oder einer promatischen Carbonsäure oder R_2 einen B-Hydroxyäthylsulfoxidoder B-Hydroxyäthylsulfonrest oder R_2 einen Sulfonsäurerest der Formel

$$-(CH_2)_n - SO_3H$$
,

wobei für n die Zahlen O bis 3 stehen und der Wasserstoff durch ein Kation ersetzt ist,

oder R_2 den 4,4°-Dimethyl-5,6-dihydro-1,3-oxazin-2-rest oder R_2 einen Hydroxyäthylsulfoniumrest der Formel

in der für R_4 ein gesättigter, geradkettiger Alkylrest mit i bis 8 C-Atomen, der durch Hydroxyl subsituiert sein kann, ein gesättigter cycloaliphatischer Kohlenwassserstoff mit 6 bis 12 C-Atomen oder ein Alkanvl- oder ein Arylrest steht und für $Y^{(-)}$ das Anion einer organischen oder anorganischen Säure steht, bedeuten, erhält, wenn man Verbindungen der allgemeinen Formel II

$$CH_2 = C - X - CH_2 - CH_2 - OH \qquad II$$

mit Verbindungen der allgemeinen Formel III

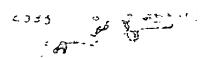
$$CH_2=CH-R_2$$
 III,

in der X, R_1 und R_2 die angegebene Bedeutung haben, mit einander etwa im Molverhältnis 1 : 1 bei Tempersturen von 0 bis 200 $^{\circ}$ C in Gegenwart basischer Katalysatoren umsetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet die Verätherung von 2-Hydroxyäthylvinylthioäthern und 2-Hydroxyäthylvinylsulfoxiden in ausgezeichneten Ausbeuten. Ausbeuten von teilweise
über 90 und bis zu 98 ß d. Th. werden erreicht, obwohl von den
Ausgangsverbindungen bekannt ist, daß sie zu Polymerisationen
neigen und auch von den Endprodukten Polymerisationsreaktionen
zu erwarten wären.

-3-

209827/1110



Als Ausgan erbindungen der allgemeinen rmel II werden vor allem 2-Hydroxyäthylvinylthioäther, 2-Hydroxyäthylpropenyl-(2)-thioäther oder 2-Hydroxyäthylbutadienyl-(2)-thioäther sowie die Sulfoxide der genannten Thioäther eingesetzt.

March 1 125

Als Verbindungen der allgemeinen Formel III werden vor allem Vinylverbindungen eingesetzt, deren Doppelbindung durch den Substituenten R₂ genügend aktiviert ist. Gegebenenfalls kann die Verbindung der Formel III am nicht endständigen doppeltgebundenen Kohlenstoffatomen substituiert sein, beispielsweise durch den Hethylrest. Aber bei den bevorzugten Ausgangsverbindungen ist dieses Wasserstoffatom nicht subsituiert.

Zweckmäßigerweise handelt es sich bei den Verbindungen der Formel III um Acrylverbindungen, wie Acrylnitril, Acrylamide oder Acrylsäureester.

Neben Acrylamid können auch am Stickstoff disubstituierte Acrylamide, wie Acrylamide, N.-dimethylamid, oder Acrylamide, N.-di-n-butylamid eingesetzt werden.

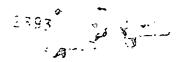
Vorteilh-ft lassen sich als Acrylverbindungen Acrylsäureester von geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen, wie Acrylsäuremethylester, Acrylsäure-äthylester, Acrylsäure-n-butylester, Acrylsäure-n-hexylester, Acrylsäureisopropylester, Acrylsäurelaurylester oder die Monoacrylester von Glykolen mit 2 bis 4 C-Atomen, wie Monoacrylsäureglykolester, Monoacrylsäurebutandiol-1,4-ester oder Acrylsäureester von aromatischen kernständigen Hydroxylverbindungen, wie äcrylsäurephenylester, verwenden.

Weiterhin können Jerbindungen aus der Gruppe der Jinylketone mit Jorteil verwendet werden. Dabei handelt es sich bei dem einen Ketonrest um einen gesättigten geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, wie Methyl, Athyl, Propyl, i-Propyl oder um einen Aryl-, insbesondere einen Phenylrest.

Mit Vorteil kann die Doppelbindung der Verbindung III auch

--4-

209827.1110



durch eine im Sestituenten R_2 enthaltene schafelhaltige Gruppe aktiviert sein. Dementsprechend können als Verbindung III Vinylsulfoxid-, Vinylsulfon-, Vinylsulfonsäure- oder Vinylsulfoniumverbindungen verwendet werden.

Als Vinylsulfoxid- und Vinylsulfonverbindungen sind besonders im gesättigten, geradkettigen Alkylrest endständig hydroxylierte Sulfoxide und Sulfone zweckmäßig, wie 2-Hydroxyäthylvinylsulfon.

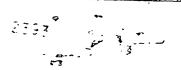
Als /inylverbindungen, deren Doppelbindung durch den Sulfonsäurerest aktiviert ist, werden Vinylsulfonsäure selbst sowie Vinylsulfonsäuren, bei denen zwischen der Doppelbindung und der Sulfonsäuregruppierung eine oder mehrere CH2-Gruppen sich befirden, wie Allylsulfonsäure, Buten-(1)-sulfonsäure, Penten-(1)-sulfonsäure, verwendet. Wenn solche ungesättigten Sulfonsäuren als Ausgangsmaterial eingesetzt werden, so ist es zweckmäßig, sie in Form ihrer Salze, insbesondere ihrer Alkali oder Erdalkalisalze, wie Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, oder auch ihrer Aluminiumsalze, einzusetzen. Gegebenenfalls kann auch ein Überschuß des als Katalysator verwendeten Amins angewendet werden.

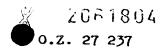
Als Vinylverbindungen, deren Doppelbindung durch eine Sulfoniumgruppierung aktiviert ist, haben sich 2-Hydroxyäthylvinylsulfoniumverbindungen bewährt, deren weiterer Substituent am Schwefelatom sehr variiert werden kann und beispielsweise Methyl, Athyl, 2-Hydroxyäthyl, 2-Hydroxypropyl, Benzyl, Phenyl sein kann. Das zur Sulfoniumgruppierung zugehörige anion Y⁽⁻⁾ kann ein Säureanion einer üblichen und gebräuchlichen anorganischen oder organischen Däure darstellen, wie Ohlorid, Bromid, Jodid, Hydrogensulfat, Bulfat, Phosphat, Nitrat, Acetat usw.

Die genannten Ausgangsverbindungen der Formel II und III werden zweckmäßigerweise in einem Molverhältnis von etwa 1: 1 umgesetzt. Das Arzeiten in dem verhältnismißig engen Molbereich ist eine wesentliche Voraussetzung für eine gute Ausbeute.

-5-

26.35/11/110





-:--

Dabei sind Temperaturen zwischen 0 und 200 ^GC zweckmäßig, vorzugsweise Temperaturen von 20 bis 150 ^GC.

Die Reaktion wird in Gegenwart basischer Verbindungen als Katalysatoren durchgeführt. Als basische Katalysatoren haben sich organische sekundäre oder tertiäre Amine, quartäre Ammoniumbasen oder Metallalkoholate bewährt. Als bevorzugte basische Katalysatoren seien Piperidin, Triäthylamin, Trimethylbenzylammoniumhydroxid (Triton B) oder Natriummethylat oder Kaliumtertiärbutylat genannt.

Zweckmäßigerweise wird der Katalysator in einer Monge von 0,01 bis 1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des zu verwendenden Alkohols, zugesetzt.

Die Verätherungsreaktion läuft im allgemeinen in einem Zeitraum zwischen 1 und 20 Stunden ab. Dabei lassen sich die angegebenen vorzüglichen Ausbeuten meistens schon innerhalb von 2 bis 3 Stunden erreichen.

Bine beispielhafte Durchführung der Reaktion wird im allgemeinen so vorgenommen, das man die zu veräthernde B-Hydroxyäthylverbindung mit dem basischen Katalysator, der vorzugsweise in Hengen von 0,3 bis 0,5%, bezogen auf das Gewicht des zu veräthernden Alkohols, versetzt und die zu addierende Vinylverbindung in äquimolekularer Menge unter Rühren im besonders bevorzugten Temperaturbereich bei 3 bis 80 °C zutropfen lässt. Man hält weiterhin 0,5 bis 3 Stunden zur Vervollständigung der Reaktion unter Rühren bei dieser Temperatur. Nach dem Abkühlen wird durch Zugabe von Säure neutralisiert. Dabei ist im allgemeinen ein Lösungsmittel nicht erforderlich.

Als Säuren werden mit Forteil Ameisensäure, Acrylsäure, Phosphorsäure und insbesondere Essigsäure verwendet.

Durch Zugabe von Wasser wird gewaschen und die wässrige Phase vom Reaktionsprodukt in einem Scheidetrichter abgetrennt. Anschließend wird beispielsweise durch Destillation aufgewarbeitet.

209827/1110

2334

Insbesondere bevorzugt lassen sich nich dem erfindungsgemäßen Verfahren 2-Hydroxyäthylvinylthioäther, 2-Hydroxypropenyl-(2)-thioäther und 2-Hydroxyäthylvinylsulfoxid veräthern.

Aus der Gruppe der genannten Acrylverbindungen lassen sich mit besonderem Josteil Acrylnitril, Acrylamid, sowie der Methylester, Äthylester, Lopropylester, n-Butylester und Phemylester der Acrylsäure verwenden.

Als besonders bevorzugte Vinylketone seien Vinylmethylketon und Vinylphenylketon genannt.

Als besonders bevorzugte Vinylsulfonsäuren seien vinylsulfonsaures Natrium und allylsulfonsaures Natrium genannt.

Als besonders bevorzugte 2-Hydroxyäthvlvinylsulfoniumverbinžung seien Methyl-2-hydroxyäthylvinylsulfoniumbromid und Di(2-hydroxyäthyl)-vinylsulfoniumacetat genannt.

Gegebenenfalls kann die Reaktion in Lösungsmitteln durchgeführt werden. Vorteilhaft können als Lösungsmittel verwendet werden gesättigte, geradkettige aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, n-Hexan oder n-Octan, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol oder Toluol, cyclische aliphatische Äther, wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, oder N-substituierte geradkettige oder cyclische aliphatische Carbonsäureamide, wie Dimethylformomid oder N-Methylpyrrolidon, aliphatische Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, oder aliphatische Fettsäurenitrile, wie Acetonitril. Voraussetzung für die Anwendung von Lösungsmittel ist eine genügende Löslichkeit für Verbindungen der Formel III, vor allem, wenn es sich beispielsweise um die Salze von Sulfonsäuren oder um Sulfoniumverbindungen handelt, sowie genügender Löslichkeit des basischen Katalysators.

Im allgemeinen ist Wasser bei der Reaktion nicht zugegen. Es ist aber auch möglich, den Katalysator oder eine der Ausgangsverbindungen, beispielsweise vinylsulfonsaures Natrium, in Form wässriger Lösungen zuzusetzen und dann während der Reaktion das Wasser ezeotrop mit einem Lösungsmittel, z.B. Toluol, abzuscheiden. Anschließend wird dann das entstandene Salz abfiltriert, beispielsweise mit Toluol gewaschen und aus Wasser umkri talliviert.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verf hren hergestellten Verbindungen sind wertvolle Zwischenprodukte, insbesondere für die Herstellung von Polymeren.

Bei den in den Beispielen genannten Teilen handelt es sich um Gewichtsteile. Bei den Elementaranalysen sind in Klammern jeweils die theoretischen Werte angegeben.

Peispiel 1

104 Teile 2-mydroxyäth vinylthioäther werden bei Raumtemperatur mit 1 Teil Triton B versetzt und unter Rühren läßt man langsam 53 Teile Acrylnitril bei 40 °C zutropfen. Anschließend läßt man 3 Stunden bei 40 °C rühren. Nach Beendigung der Reaktion wird zur Neutralisation des Katalysators mit 5 Teilen 10 %iger wässriger Essigsäure versetzt und das Gemisch mit 100 Teilen Masser ausgewaschen. Nach dem Abtrennen der wässrigen Phase im Scheidetrichter wird das Rohprodukt destilliert. Es werden 152 Teile der Verbindung CH2=CH-S-CH2-CH2-CH2-CH2-CN, entsprechend 97 % Ausbeute, erhalten. Die Elementaranalyse ergibt folgende Daten:

C 53,6 (53,8) %, H 6,7 (7,0) %,

S 19,3 (20,2) 4, N 8,5 (8.9) 6.

Beispiel 2

Wie in Beispiel 1 beschrieben, werden 122 Teile 2-Hydroxyäthylvinylsulfoxid mit 53 Teilen Acrylnitril umgesetzt. E; werden 166 Teile der Verbindung CH₂=CH₂-

C 48,2 (48.5) \$, H 6,2 (5,35) \$.

folgende Daten:

S 18,3 (18,5) 5, N 7,9 (8,14) %.



0.Z. 27 237

Beispiel 3 bis 17

Die in der Tabelle angeführten Verbindung n werd n jeweils unter den Bedingungen des Bei piels 1 rhalten.

Bei den Versuchen 13 und 14 wird das vinylsulfonsaure Natrium in 25 Siger wässriger Lösung zugesetzt und das Wasser azeotrop mit Hilfe von 250 Teilen Toluol abgezogen. Anschließend wird das Salz abfiltriert, mit Toluol gewaschen und als Wasser umkristallisiert.

Bei den Versuchen 10, 11 und 12 werden als Katalysator jew ils 2 Teile Triäthylamin verwendet.

3	70 83	Annual Control of the		700000000000000000000000000000000000000	0.000					
بز	necessati der Forad I Art und Hanga	CK-cH-R	Roaktionsprodukt Formol	Ausbouto in S	ပ္	Elouent H	Elauentaranalyse 9 H S		(thoerate thorto in Klaccom)	
	CH20CH20CH200H	~00*tin ₂	CH20CH50CH20CH20CH2-CUM/12	26	47,8 (0,84,0)	47,8 7,1 18,0 (48,0) (7,4) (18,3)	18,0	7,5 (8,0)		
	uio i	- (мосн ₃	CH2"CH-S"CH2"CH12"CH2"CH2"CH2"CH2"	93	70,7 (5,05)	50,1 7,2 16,3 (50,5) (7,4) (16,8)	16,3 (16,8)	0		
	bio 1	-0000,115	CHy-CH-S-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COO _{C2} H ₅	06	52,5 (52.9)	52,5 7,4 15,0 (52,9) (7,9) (15,2)	15,0 (15,2)	0		1
	uic 1	۳,	CH2-CH-5-CH2-CH2-CH2-CH2-CM2-M2	†6	54,8 (55.0)	54,8 8,0 14,4 (55,0) (8,3) (14,7)	16,4			
	ÇH3 CH2°C-S•CH2°CH2°0H 118		CH ₂ -C-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -CO ₁ -CO ₁ -CH ₂	98	56,5 (57.05	56,5 8,3 13,2 (57,05)(8,6) (13,8)	13,2 (13,8)	•		
	vio i		CH2-CH-S-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2	92	61,6 62,0)	61,6 6,0 12,4 (62,0) (6,3) (12,7)	12,4 (12,7)			
	vie 1	-СН ₂ SО ₃ Na 14\$	CH2-CH-S-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-SU3/14	63	33,6	33,6 5,0 25,3 (33,9) (5,2) (25,8)	25,3 (25,8)	Na 9,0 - (9,3)		
	vie 1	сно-сн ₃	CH2-CH-S-CH2-CH2-O-CH2-CH2-CO-CH3	96	54,7 (55,1)	54,7 7,0 18,1 (55,1) (8,1) (18,4)	16,1 (18,4)	•		
	uio 2	.⇔.cH₃ 70	CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-CH3	46	68.33 1.38.32	50,1 7,2 16,3 (50,5) (7,4) (16,8)	16,3 (16,8)			
	vto t	60°C/H5	والبيء والهوسولات والهوالهوالهواله	88	68,7 (46,1)	65,7 6,5 13,2 (66,1) (6,7) (13,6)	13,2 (13,6)	•		0.
-										_ _

0.Z. 27 23°	7
-------------	---

. SO, No SO,					PROPERTY OF THE PERSON NAMED IN COLUMN NAMED I		
wie 1 - 50 Ma wie 2 - 50 Ma wie 1 - 50 Ma wie 1 - 50 - 0H Wie 2 - 0H Wie 3 - 0H O - 0	ž.	Ř	CH2=CH-R2	Reaktlonsprodukt Formel	Ausbeute in %	Elementaranalyse % C H S	(theoret. Werte N in Mammern)
use 1 -50, Na -50, Na -50, Na -130, Na -1		Art und Menge					-
wie 2 - 50, Na 130	=	ule	-50 Ha	CH2-CH-5-CH2-4H2-0-CH2-CH2-503Na	66	\mathfrak{M}_{3} , \mathfrak{A}_{4} , \mathfrak{I}_{3} , \mathfrak{I}_{7} , \mathfrak{I}_{9} , \mathfrak{I}	Ho 9,3 (9,82)
wie 1 - 59-613-614-014 wie 1 - 56-613-614-014 wie 1 - 56-613-614-014 wie 16 wie 2 H ₂ C GH ₂	=	410 Z	-50 ₇ Na 130	CH2-CH-5-CH2-CH2-CH2SO340	86	28,2 4,1 25,1 (28,8) (4,4) (25,6)	No 8,5 - (9,2)
wie 1 - 5 - CH, - CH, - CH - CH - CH - CH - CH -			-58-CH2-CH2-OH -58-CH2-CH2-OH	CH ₂ -CH-S-CH ₂ -CH ₂ -0-CH ₂ -CH ₂ -59-CH ₂ -0H	8	35,5 6,1 19,5 (35,7) (6,3) (21,1)	26,0 -8r (26,4)
vie / vie 16	=	<u> </u>	-26-CH2-OH CH2-CF3-OH 208 CH3-CH2	CH2°CH-S-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-CH32	95	46,1 7,2 20,0 (46,2) (7,7) (20,5)	
wie 3 Hic an	=		vie 16	CH2 = CH3-CH2-CH2-CH2-CH2-S-(CH2CH2OH)2	95	51,2 5,0 8,2 (51,6)(5,26) (8,9)	
211	188	wie 3	₹ <u>~</u>	CH2=CH-S-CH2-CH2-CH2 CH4, N=C CH4, N=C	¥.	59,0 8,5 12,9 (59,2) (6,65) (13,2)	5,4 (5,75)

209827/1110